

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07272929 A

(43) Date of publication of application: 20.10.95

(51) Int. Cl

**H01F 10/14**

**C22C 38/00**

**C23C 14/14**

**H01F 1/053**

(21) Application number: 06059362

(71) Applicant: KOBE STEEL LTD

(22) Date of filing: 29.03.94

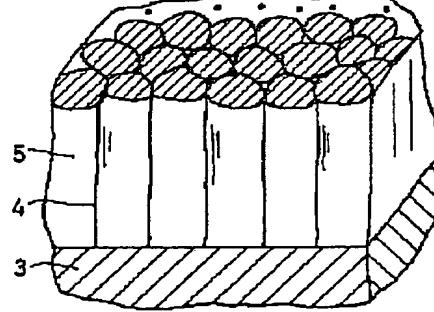
(72) Inventor: FUJII HIDEO  
NAKAI JUNICHI  
KUSUMOTO SHIGENORI  
YOSHIKAWA KAZUO

**(54) RARE EARTH ELEMENT-FE-B-THIN FILM  
PERMANENT MAGNET**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To get excellent magnetic property even if a permanent magnet is thin by putting this magnet in pillar-shaped structure where a grain boundary being a nonmagnetizing phase made through in the direction of film thickness and the magnetic main phases separated among particle phases extend in the direction of film thickness, and putting the aspect rate of the pillar-shaped structure to a specified value or over.

**CONSTITUTION:** A rare earth element-Fe-B thin film permanent magnet, which consists of alloy having R (R shows Nd and/or Pr out of rare earth elements), Fe, and B for its main ingredients, is made in pillar-shaped structure where a grain boundary 4 being a nonmagnetizing phase is made through in the direction of film thickness, and also magnetic main phases 5 magnetically separated among particles extend in the direction of thickness, and besides the aspect ratio (length/diameter ratio) is 5 or over. And, this has excellent magnetic property even if it is thin. Hereby, a rare earth element-Fe-B thin film permanent magnet, which can exhibit favorable magnetic property besides being thin, can be materialized.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-272929

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 F 10/14  
C 22 C 38/00  
C 23 C 14/14  
H 01 F 1/053

識別記号 303 D  
序内整理番号 D 8414-4K

F I

技術表示箇所

H 01 F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-59362

(22)出願日

平成6年(1994)3月29日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 藤井 秀夫

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 中井 淳一

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 楠本 栄典

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 植木 久一

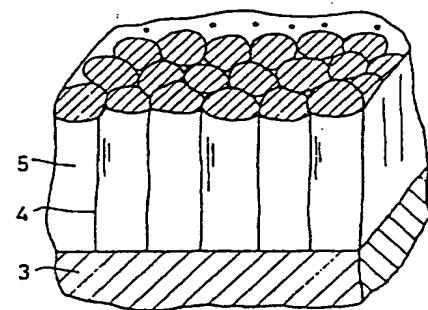
最終頁に続く

(54)【発明の名称】希土類元素-F e-B系薄膜永久磁石

(57)【要約】

【目的】保磁力機構を従来の逆磁区発生型から回転磁化型となるような粒界相が、粒子間を磁気的に分離すると共に、形状磁気異方性の効果が付与与される様な膜を実現し、薄肉であってしかも良好な磁気特性を発揮するとのできる希土類元素-F e-B系薄膜永久磁石を提供する。

【構成】R (Rは希土類元素のうちNdおよび/またはPrを表わす)とFeおよびBを主成分とする合金からなる希土類元素-F e-B系薄膜永久磁石であって、非磁性相である粒界が膜厚方向に貫いて形成されると共に、粒子相互間で磁気的に分離された磁気的主相が膜厚方向に延びる柱状構造を有して形成されたものであり、且つ該柱状構造相のアスペクト比(長さ/直径比)が5以上である。



## 〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 R (Rは希土類元素のうちNdおよび/またはPrを表わす)とFeおよびBを主成分とする合金からなる希土類元素-Fe-B系薄膜永久磁石であつて、非磁性相である粒界が膜厚方向に貫いて形成されると共に、粒子相互間で磁気的に分離された磁気的主相が膜厚方向に延びる柱状構造を有して形成されたものであり、且つ該柱状構造相のアスペクト比(長さ/直径比)が5以上であることを特徴とする希土類元素-Fe-B系薄膜永久磁石。

〔請求項2〕 R: 8~18原子%、B: 5~10原子%、残部: 実質的にFeからなるものである請求項1に記載の希土類元素-Fe-B系薄膜永久磁石。

〔請求項3〕 Feの一部を1.5原子%以下のAgで置換したものである請求項2に記載の希土類元素-Fe-B系薄膜永久磁石。

## 〔発明の詳細な説明〕

## 〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 本発明は、優れた磁気特性を有する希土類元素-Fe-B系薄膜永久磁石に関し、この磁石は一般家庭用の各種電気製品やコンピュータを始めとし、高性能小型モータ等の電気・電子材料の素材として有用である。

## 〔0002〕

〔従来の技術〕 永久磁石とは、外部から電気的エネルギーを供給しなくとも磁界を発生する材料であり、その需要は上記の様な電気・電子材料を主体にますます増大してきている。近年、フェライト磁石およびアルニコ磁石に次ぐ第3の永久磁石として、希土類磁石が注目を集めている。この希土類磁石は電気製品や精密機器類の小型化および高精度化に寄与し得る優れた磁気的性質を発揮するものと期待され、物性研究面および生産技術面共に活発な進展を見せており、中でも近年特に期待をされているのは、希土類元素-遷移元素-B系、例えばNd-Fe-BやPr-Fe-B等の永久磁石であり、この系の永久磁石は高い保磁力(iHc)を有すると共に、残留磁束密度(Br)と保磁力(iHc)の積で示される最大エネルギー積[以下(BH)...で表わすことがある]も高いと言われている。

〔0003〕 本発明の永久磁石組成は、希土類元素(但し、Ndおよび/またはPr)-Fe-Bを基本成分とする他、必要によって第4の成分としてAgを含むものであつて、その評価については追って詳述するが、以下の説明においては便宜上、希土類元素-Fe-B系(以下、R-Fe-B系と略称することがある)の3元素磁石を代表的に取り上げて述べることとする。

〔0004〕 ところでR-Fe-B系磁石の製造方法としては、焼結法や液体急冷法等が代表的な方法として知られており、これらの方によって薄膜永久磁石の形成が行なわれている。そして磁石材料の磁気特性は、微細

組織に大きく影響されることが知られており、例えば焼結型磁石では、図2に示す様に結晶粒界相1が主相結晶粒2を十分に取り囲む構造とすることによって(尚図中3は基板を示す)、逆磁区の発生サイトを減少させて磁気特性を向上させることができると言われている(日本金属学会誌、第57巻第4号(1993)P470~477)。また高速急冷型磁石では、微細な主相結晶粒と非晶質から構成され、急冷速度を調整することによって高い磁気特性が得られると言われている(電気学会論文誌A、113巻第4号(1993)、P251~260)。

## 〔0005〕

〔発明が解決しようとする課題〕 しかしながら、上記した様な焼結法や液体急冷法によって得られたR-Fe-B系永久磁石では、膜厚方向で見ると結晶粒は粒界相を挟んで不規則に積み重なっている構造であり、垂直磁気異方性に対する形状磁気異方性の寄与は小さい。また保磁力は、逆磁区の発生磁界に左右される逆磁区発生型であり、実際の保磁力は、理論的に一軸異方性を有する単

20 磁区粒子の磁化反転磁界Haの1/10~2/5程度と小さいものである。こうしたことから、上記いずれの方

法によっても、薄肉化と高性能化という両特性を満足することのできる永久磁石は実現できず、小型化、高性能化という近年の要求に十分応えることのできる製品用の永久磁石の実現が望まれているのが実情である。

〔0006〕 一方、R-Fe-B系薄膜永久磁石の新しい形成方法として、例えば特開平4-99010号に見られる様なスパッタリング法による方法も提案されている。この技術は、主相であるR:Fe:B相の磁化容易軸であるC軸を膜厚方向に成長させ、膜厚方向に強い異方性を有する膜を形成するものである。しかしながら、この技術では、非磁性の粒界相や形状磁気異方性については何ら考慮されておらず、磁気特性の更なる向上が望まれる。

〔0007〕 本発明はこうした状況の下になされたものであつて、その目的は、保磁力機構を従来の逆磁区発生型から回転磁化型となるような粒界相が、粒子間を磁気的に分離すると共に、形状磁気異方性の効果が付与される様な膜を実現し、薄肉であつても良好な磁気特性

40 を発揮することのできる希土類元素-Fe-B系薄膜永久磁石を提供することにある。

## 〔0008〕

〔課題を解決するための手段〕 上記目的を達成し得た本発明とは、R (Rは希土類元素のうちNdおよび/またはPrを表わす)とFeおよびBを主成分とする合金からなる希土類元素-Fe-B系薄膜永久磁石であつて、非磁性相である粒界が膜厚方向に貫いて形成されると共に、粒子相互間で磁気的に分離された磁気的主相が膜厚方向に延びる柱状構造を有して形成されたものであり、且つ該柱状構造相のアスペクト比(長さ/直径比)が5

50

以上である点に要旨を有する希土類元素-F<sub>e</sub>-B系薄膜永久磁石である。本発明の希土類元素-F<sub>e</sub>-B系薄膜永久磁石はR:8~18原子%、B:5~10原子%、残部:実質的にFeからなる化学成分組成のものが好ましく、またFeの一部を1.5原子%以下までの範囲でAgで置換することも有効である。

## 【0009】

【作用】本発明者らは、これまで提案してきた技術を基礎とし、薄肉でしかも高性能な永久磁石を実現すべく、特にその結晶組織構造と磁気特性の関係について検討を重ねた。その結果、非磁性相である粒界相と磁気的主相であるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が特定の組織構造を呈しているものでは、薄肉であっても極めて優れた磁気特性を示すことがわかった。即ち、図1に示す様に、非磁性相である粒界4が膜厚方向に貫いて形成されると共に、粒子相互間で分離された磁気的主相5(例えばR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相)が膜厚方向に延びる柱状構造を有して形成されたものであり、且つ該柱状構造相のアスペクト比(長さ/直径比)が所定の範囲のものでは(尚図1中、3は基板を示す)、従来技術で示した様な永久磁石に比べて、(BH)<sub>...</sub>が顕しく向上することを見出し、本発明を完成了。

【0010】本発明によって上記の様な効果が得られた理由については、その全てを解明し得た訳ではないが、おそらく次の様に考えることができる。即ち、上記の様な組織構造では、磁気的主相がアスペクト比が大きい柱状構造を有しているので、結晶磁気異方性以外に形状磁気異方性が生じて膜厚方向の磁気異方性が大きくなると共に、前記磁気的主相が粒子相互間で磁気的に分離されているので粒子間の磁気的相互作用が弱まって、保磁力が大きくなるものと考えられる。

【0011】次に、本発明のR-F<sub>e</sub>-B系磁石を構成する合金組成について説明する。まず希土類元素としてはNdおよび/またはPrとする必要がある。即ち、最も高い磁気特性が得られるのは、Pr、Ndであるので、希土類元素としてはPrおよび/またはNdが必要であり、他の希土類元素を含んでいると、希望する磁気特性が得られない。

【0012】本発明のR-F<sub>e</sub>-B系磁石において、Rが少な過ぎると主相であるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(原子比、例えばPr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)を形成されにくくなり、磁石の高性能化は達成されない。こうした観点からして、Rの割合は8原子%以上とするのが好ましい。一方上限については、18原子%を超えると、非磁性相であるRリッチ相の過剰を招きこれが磁束密度(B<sub>r</sub>)の低下等となって現われ、良好な磁気特性を発揮することはできない。尚Rのより好ましい組成割合は、12~15原子%の範囲である。

【0013】一方、Bは5~10原子%とするのが好ましく、5原子%未満では主相体積率の不足が生じ、磁束

密度(B<sub>r</sub>)の低下を招く。他方上限については、磁気特性を有しないR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の出現による保磁力(iHc)の低下を防止するという観点から10原子%以下とするのが好ましい。尚Bのより好ましい範囲は7~9原子%程度である。

【0014】本発明のR-F<sub>e</sub>-B系磁石において、上記RとB以外は実質的にFe(即ち、Feおよび不可避不純物)であるが、Feの一部をAgで置換することも有効である。即ち、Agを添加すると粒子間の磁気的孤立度が向上し、(BH)<sub>...</sub>が増大する。但し、Agの添加量を余り多くすると非磁性の粒界相が増加し、(BH)<sub>...</sub>が却って低下するので、1.5原子%以下とするべきである。尚Agの添加量のより好ましい範囲は1原子%以下である。

【0015】本発明のR-F<sub>e</sub>-B系薄膜磁石における前記柱状構造相(磁気的主相)のアスペクト比(長さ/直径比)は、5以上とする必要があるが、この値が5未満では形状磁気異方性付与による特性の向上が小さいものとなる。

【0016】尚本発明者らは、アスペクト比、(BH)<sub>...</sub>および膜厚の関係について検討したところ、下記の点について確認している。即ち、Nd-F<sub>e</sub>-B系薄膜磁石では、膜厚が5μmでアスペクト比が5~15のもので(BH)<sub>...</sub>が17~18MGoeが達成されており、膜厚20μmでアスペクト比が20~50のもので(BH)<sub>...</sub>が14~16MGoeが達成されていた。

【0017】本発明のR-F<sub>e</sub>-B系薄膜永久磁石を製造する方法としては、基本的にスパッタリング法によつて柱状構造を有する磁気的主相を形成する様にすれば良いが、上記の様な微細組織を形成することができれば、真空蒸着法やCVD法等も採用することもできる。また製造する際の条件については特に限定するものではないが、上記組織を形成するためには、特に製造時の基板温度を500~700°C程度とするのが好ましい。即ち、このときの基板温度が500°C未満では、膜がアモルファス状態になって硬磁性が得られず、700°Cを超えるとR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B以外の相(例えばα-Fe相等)が生成して、(BH)<sub>...</sub>が減少することになる。更に、本発明のR-F<sub>e</sub>-B系薄膜永久磁石を製造する際のスパッタガス圧は、従来方法(例えば8×10<sup>-3</sup>Torr程度)よりも高くするのが良い(例えば15×10<sup>-3</sup>Torr程度)。

【0018】以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

## 【0019】

## 【実施例】

## 実施例1

組成割合を変えた合金ターゲットを使用して、DCスパ

ツタリング法 (スパッタガス圧:  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr) により様々な組成割合の Nd-Fe-B 合金薄膜磁石を作成した。このとき基板温度は 600°C とした。また薄膜の膜厚は 20 μm であった。更に、得られた薄膜は、前記図 1 に示した結晶組織であることを、電子顕微鏡観察によって確認した。得られた合金薄膜磁石について、各々振動試料型磁力計 (VSM) によって、最大エネルギー積 (BH) ... を測定した。図 3 には、Nd と B と Fe を基本組成とする薄膜磁石の最大エネルギー積 (BH) ... の値が 14 MGOe を超える組成範囲を斜線で示す。尚 14 MGOe を超えるものは、アスペクト比が 20~50 であった。

#### [0020] 実施例 2

組成割合を変えた合金ターゲットを使用して、DCスパッタリング法 (スパッタガス圧:  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr) により様々な組成割合の Pr-Fe-B 合金薄膜磁石を作成した。このとき基板温度は 600°C とした。また薄膜の膜厚は 20 μm であった。更に、得られた薄膜は、前記図 1 に示した結晶組織であることを、電子顕微鏡観察によって確認した。得られた合金薄膜磁石について、各々 VSM によって、(BH) ... を測定した。図 4 には、Pr と B と Fe を基本組成とする薄膜磁石の (BH) ... の値が 14 MGOe を超える組成範囲を斜線で示す。尚 14 MGOe を超えるものは、アスペクト比が 20~50 であった。

#### [0021] 実施例 3

Nd と B の組成を一定にして、残部の Fe と Ag の組成を変化させて成膜した。図 5 は、Nd<sub>1-x</sub>-Fe<sub>x</sub>-B<sub>1-y</sub>-Ag<sub>y</sub> 膜の Ag 添加量 (x) の変化による (BH) ... の変化を示すグラフである。尚図 5 の結果は、それぞれの組成において、最大値が得られた成膜条件で行なつたものである。また得られた合金薄膜磁石は、アスペクト比が 20~50 で図 1 に示した結晶組織であることを電子顕微鏡観察によって確認した。この結果から明らかな様に、1.5 原子%以下の Ag の添加は (BH) ... の向上に有効であることがわかる。

#### [0022] 実施例 4

Pr と B の組成を一定にして、残部の Fe と Ag の組成を変化させて成膜した。図 6 は、Pr<sub>1-x</sub>-Fe<sub>x</sub>-B<sub>1-y</sub>-Ag<sub>y</sub> 膜の Ag 添加量 (x) の変化による (BH) ... の変化を示すグラフである。尚図 6 の結果は、それぞれの組成において、最大値が得られた成膜条件で行なつたものである。また得られた合金薄膜磁石は、アスペ

クト比が 20~50 で図 1 に示した結晶組織であることを電子顕微鏡観察によって確認した。この結果から明らかな様に、Pr-Fe-B 系においても 1.5 原子%以下の Ag の添加は (BH) ... の向上に有効であることがわかる。

#### [0023] 比較例

1.5. 0 原子% Pr-7.9. 2 原子% Fe-5. 5 原子% B-0. 3 原子% Ag の合金を、アルゴンガス雰囲気中で高周波加熱より溶解し、ロール表面速度 1.0 m/s で回転する鋼製の単ロール (200 mm φ) 上に噴出し急冷薄帯を作成した。このときの膜厚は 20 μm であった。また得られた薄膜は、前記図 2 に示した結晶組織であることを、電子顕微鏡観察によって確認した。得られた薄膜について、VSM によって、(BH) ... を測定したところ、最大で 14 MGOe しか得られなかつた。

#### [0024]

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、薄肉であってしかも良好な磁気特性を発揮することのできる希土類元素-Fe-B 系薄膜永久磁石が実現できた。

#### [図面の簡単な説明]

【図 1】本発明に係る永久磁石の微細組織を示す模式図である。

【図 2】従来の永久磁石の微細組織を示す模式図である。

【図 3】本発明の Nd-Fe-B 系薄膜磁石の (BH) ... の値が 14 MGOe を超える組成範囲を示したグラフである。

【図 4】本発明の Pr-Fe-B 系薄膜磁石の (BH) ... の値が 14 MGOe を超える組成範囲を示したグラフである。

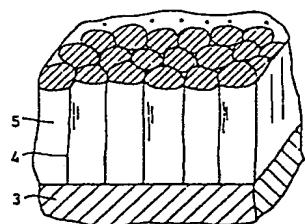
【図 5】本発明の Nd<sub>1-x</sub>-Fe<sub>x</sub>-B<sub>1-y</sub>-Ag<sub>y</sub> 薄膜磁石の (BH) ... における Ag 添加量による変化を示したグラフである。

【図 6】本発明の Pr<sub>1-x</sub>-Fe<sub>x</sub>-B<sub>1-y</sub>-Ag<sub>y</sub> 薄膜磁石の (BH) ... における Ag 添加量による変化を示したグラフである。

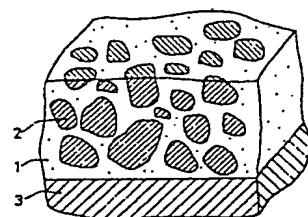
#### 【符号の説明】

- 1 結晶粒界相
- 2 主相結晶粒
- 3 基板
- 4 粒界
- 5 磁気的主相

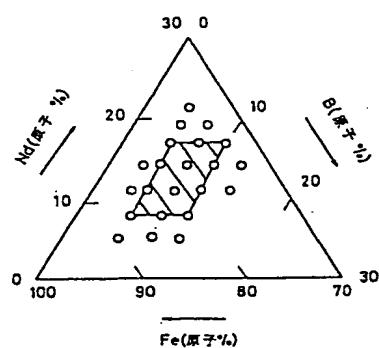
[図1]



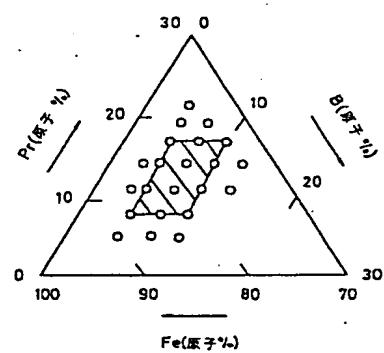
[図2]



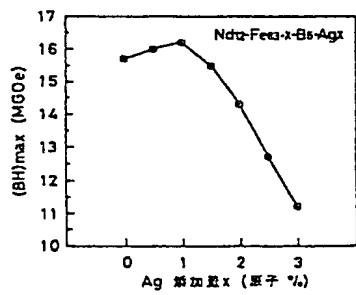
[図3]



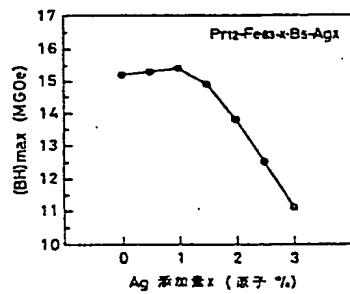
[図4]



[図5]



[図6]



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 一男

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内